



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113166318 B

(45) 授权公告日 2023.05.30

(21) 申请号 201980068732.5

(72) 发明人 李仁蹲 曹志松

(22) 申请日 2019.10.11

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113166318 A

专利代理人 郑红梅

(43) 申请公布日 2021.07.23

(51) Int.CI.

C08F 210/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 210/16 (2006.01)

10-2018-0124837 2018.10.19 KR

C08L 23/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08J 5/18 (2006.01)

2021.04.16

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

KR 20120081318 A, 2012.07.19

PCT/KR2019/013320 2019.10.11

KR 20120081318 A, 2012.07.19

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2018089193 A1, 2018.05.17

W02020/080744 K0 2020.04.23

WO 2016171808 A1, 2016.10.27

(73) 专利权人 韩华思路信株式会社

US 20120238720 A1, 2012.09.20

地址 韩国首尔

审查员 芦谅

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

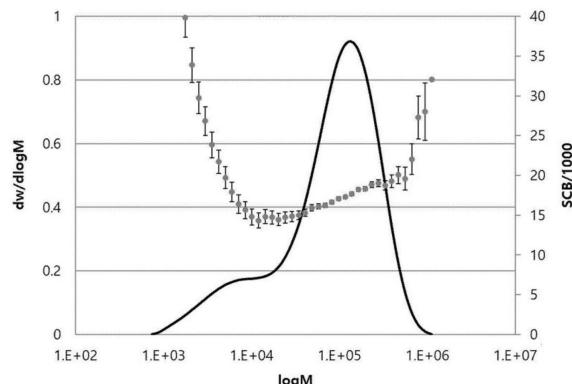
(54) 发明名称

烯烃聚合物

(57) 摘要

本发明涉及一种烯烃聚合物及由其制备的膜，更具体地，本发明涉及一种在包含不同过渡金属化合物的杂化催化剂下制备且具有优异的加工性、冲击强度和雾度的烯烃聚合物，特别是线型低密度聚乙烯及由其制备的膜。

实施例1



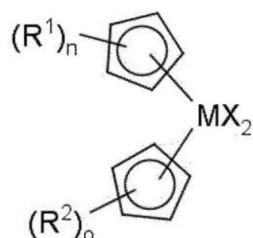
1. 一种通过在用于烯烃聚合的催化剂的存在下使烯烃单体聚合而制备的烯烃聚合物，所述催化剂包括由化学式A表示的第一过渡金属化合物和由化学式B表示的第二过渡金属化合物，其中所述烯烃聚合物满足：

- (1) 根据多分散指数 (M_w/M_n) 的分子量分布为5至20；
- (2) 密度为 0.910g/cm^3 至 0.930g/cm^3 ；
- (3) 当在 190°C 下以 2.16kg 负荷条件进行测定时，熔融指数为 $0.5\text{g}/10\text{min}$ 至 $2.0\text{g}/10\text{min}$ ；(4) 熔融指数比 ($\text{MI}_{21.6}/\text{MI}_{2.16}$) 为20至30；及
- (5) 当通过以下数学式2的幂法则来拟合根据频率 (rad/s) 的复数粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) 的图表时， c_2 值为-0.3至-0.2，

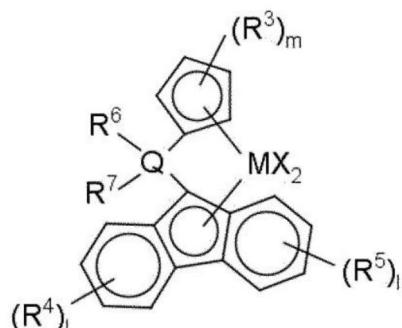
【数学式2】

$$y = c_1 x^{c_2}$$

[化学式A]



[化学式B]



在数学式2中，x表示频率，y表示复数粘度， c_1 表示稠度指数， c_2 表示CV指数，

在化学式A和B中，n和o各自为1或2，

m和l各自为1，

M是锆 (Zr)，

X各自独立地为卤素，

Q是碳 (C)，

R^1 至 R^2 各自独立地为取代或未取代的 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{2-20} 烯基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基 C_{6-20} 芳基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基 C_{1-20} 烷基、取代或未取代的 C_{1-20} 杂烷基、取代或未取代的 C_{3-20} 杂芳基、取代或未取代的 C_{1-20} 烷基酰胺基、取代或未取代的 C_{6-20} 芳基酰胺基、或者取代或未取代的 C_{1-20} 甲硅烷基，其中 R^1 和 R^2 中的至少一个独立地与相邻的基团连接而形成取代或未取代的不饱和的 C_{4-20} 环

R^3 至 R^5 各自独立地为 C_{1-20} 烷基，并且

R⁶和R⁷各自独立地为C₆₋₂₀芳基。

2. 根据权利要求1所述的烯烃聚合物，其特征在于，重均分子量(Mw)为50,000g/mol至250,000g/mol。

3. 根据权利要求1所述的烯烃聚合物，其特征在于，通过以下数学式1计算的BOCD指数为0至3.0，

【数学式1】

BOCD指数 = (高分子量成分中的短支链含量 - 低分子量成分中的短支链含量) / (低分子量成分中的短支链含量)。

4. 根据权利要求1所述的烯烃聚合物，其特征在于，每10,000个碳原子的长支链含量为0.01至0.1。

5. 根据权利要求1所述的烯烃聚合物，其特征在于，通过以下数学式3计算的剪切稀化指数为10至15，

【数学式3】

剪切稀化指数 = η_0 / η_{500} ，

在所述数学式3中， η_0 为0.1rad/s频率下的复数粘度， η_{500} 为500rad/s频率下的复数粘度。

6. 根据权利要求1所述的烯烃聚合物，其特征在于，所述烯烃聚合物为烯烃单体和烯烃共聚单体的共聚物。

7. 根据权利要求6所述的烯烃聚合物，其特征在于，烯烃单体为乙烯，烯烃共聚单体为选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、及1-十六碳烯中的一种或多种。

8. 根据权利要求7所述的烯烃聚合物，其特征在于，烯烃聚合物为线型低密度聚乙烯，其中烯烃单体为乙烯且烯烃共聚单体为1-己烯。

9. 一种膜，其由根据权利要求1至8中任一项所述的烯烃聚合物成型而制成。

10. 根据权利要求9所述的膜，其特征在于，雾度为10%或以下，落锤冲击强度为600g或以上。

烯烃聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烯烃聚合物及由其制备的膜。更具体地，本发明涉及一种在包含不同过渡金属化合物的杂化催化剂下制备且具有优异的加工性、冲击强度和雾度(haze)的烯烃聚合物，特别是线型低密度聚乙烯及由其制备的膜。

背景技术

[0002] 作为用于聚合烯烃的一种催化剂，茂金属催化剂是由过渡金属或过渡金属卤化物与配体如环戊二烯基(cyclopentadienyl)、茚基(indenyl)和环庚二烯基(cycloheptadienyl)等配位结合而成的化合物，其基本形态为夹心结构。

[0003] 作为用于聚合烯烃的另一种催化剂，齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂由于作为活性中心的金属组分分散在惰性的固体表面上，因此活性中心的性质不均匀，而茂金属催化剂是一种具有固定结构的化合物，因此被认为是所有活性中心都具有相同聚合特性的单活性中心催化剂(single-site catalyst)。在这种茂金属催化剂下聚合的高分子具有窄的分子量分布和均匀的共聚单体分布。

[0004] 其中，线型低密度聚乙烯(linear low-density polyethylene; LLDPE)是通过使用聚合催化剂在低压下由乙烯和 α -烯烃共聚而制成的，并且具有窄的分子量分布和一定长度的短支链(short chain branch; SCB)，通常没有长支链(long chain branch; LCB)。由线型低密度聚乙烯制成的膜除具有一般聚乙烯的特性外，还具有较高的抗拉强度和延伸率以及优异的撕裂强度和冲击强度等，因此广泛应用于通过低密度聚乙烯(low-density polyethylene)或高密度聚乙烯(high-density polyethylene)难以实现的拉伸膜和叠压膜等。

[0005] 在通过茂金属催化剂制备的线型低密度聚乙烯中，当加工性和膜的雾度优异时，膜的强度会降低。相反地，当膜的强度优异时，加工性和雾度会降低。

[0006] 因此，需要一种烯烃聚合物，特别是线型低密度聚烯烃，其能够提供具有优异的加工性以及优异的冲击强度和雾度的膜。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明的目的在于提供一种具有优异的加工性以及优异的冲击强度和雾度的烯烃聚合物，特别是线型低密度聚乙烯。

[0009] 本发明的另一个目的在于提供一种具有优异的冲击强度和雾度的膜，其由烯烃聚合物、特别是线型低密度聚乙烯成型而制成。

[0010] 技术方案

[0011] 为了实现上述目的，根据本发明的一个具体实施例，本发明提供一种烯烃聚合物，其满足：(1)根据多分散指数(M_w/M_n)的分子量分布为5至20；(2)密度为 0.910 g/cm^3 至 0.930 g/cm^3 ；(3)当在 190°C 下以 2.16 kg 负荷条件进行测定时，熔融指数(melt index)为

0.5g/10min至2.0g/10min;以及(4)熔融指数比($MI_{21.6}/MI_{2.16}$)为20至30。

[0012] 其中,烯烃聚合物的重均分子量(M_w)优选为50,000g/mol至250,000g/mol。

[0013] 其中,通过以下数学式1计算的烯烃聚合物的BOCD指数(Broad Orthogonal Comonomer Distribution Index;广义正交共聚单体分布指数)为0至3.0。

[0014] 【数学式1】

[0015] BOCD指数=(高分子量成分中的短支链含量-低分子量成分中的短支链含量)/(低分子量成分中的短支链含量)

[0016] 其中,烯烃聚合物的每10,000个碳原子的长支链含量为0.01至0.1。

[0017] 其中,当通过以下数学式2的幂法则(power law)来拟合烯烃聚合物的频率(frequency,rad/s)与复数粘度(complex index,Pa \cdot s)的图表时, c_2 值为-0.3至-0.2。

[0018] 【数学式2】

$$y = c_1 x^{c_2}$$

[0020] 其中,通过以下数学式3计算的烯烃聚合物的剪切稀化指数(shear thinning index)为10至15。

[0021] 【数学式3】

$$\text{剪切稀化指数} = \eta_0 / \eta_{500}$$

[0023] 在所述数学式3中, η_0 为0.1rad/s频率下的复数粘度, η_{500} 为500rad/s频率下的复数粘度。

[0024] 其中,烯烃聚合物为烯烃单体和烯烃共聚单体的共聚物。具体地,烯烃单体为乙烯,烯烃共聚单体为选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、及1-十六碳烯中的一种或多种。

[0025] 其中,烯烃聚合物优选为,烯烃单体为乙烯且烯烃共聚单体为1-己烯的线型低密度聚乙烯。

[0026] 根据本发明的另一个具体实施例,本发明提供一种由烯烃聚合物成型而制成的膜。

[0027] 其中,所述膜的雾度为10%或以下,落锤冲击强度为600g或以上。

[0028] 有益效果

[0029] 在根据本发明具体实施例的用于聚合烯烃的茂金属催化剂条件下制备的烯烃聚合物不仅具有优异的加工性,还具有优异的冲击强度和雾度。因此,由其制成的膜具有优异的冲击强度和雾度,从而可有效地用作拉伸膜、叠压膜等。

附图说明

[0030] 图1a和图1b分别示出了用于测定本发明实施例1和实施例2的烯烃聚合物的BOCD指数的GPC-FTIR图表。

[0031] 图2示出了用于测定本发明的实施例和比较例的烯烃聚合物的熔体强度的图表。

[0032] 图3示出了本发明的实施例和比较例的烯烃聚合物在不同频率下的复数粘度的图表。

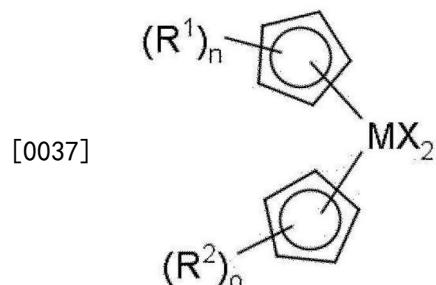
具体实施方式

[0033] 以下,将详细描述本发明。

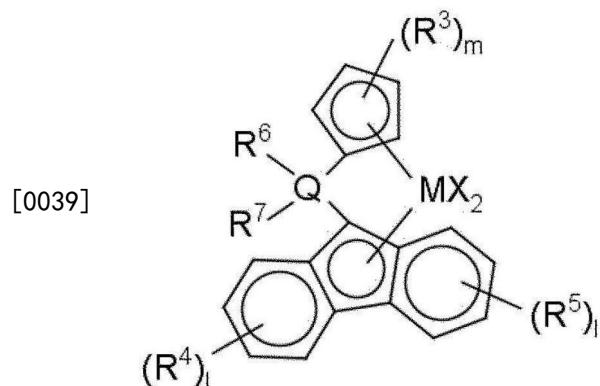
[0034] 用于聚合烯烃的催化剂

[0035] 在本发明的一个具体实施例中,用于聚合烯烃的催化剂包含由以下化学式A表示的第一过渡金属化合物、及由以下化学式B表示的第二过渡金属化合物。

[0036] 【化学式A】



[0038] 【化学式B】



[0040] 在所述化学式A和化学式B中,n和o分别是0至2的整数且至少一个不是0,m和l分别是0至4的整数。具体而言,n和o可以分别为1或2,m和l可以分别为1。

[0041] M为钛(Ti)、锆(Zr)或铪(Hf)。具体而言,M可为锆(Zr)。

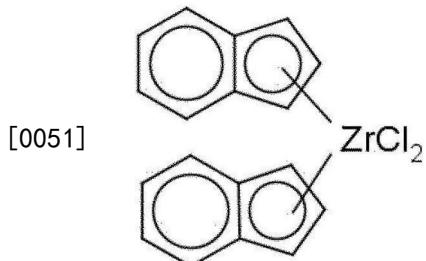
[0042] X各自独立地为卤素、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₂₋₂₀炔基、C₆₋₂₀芳基、C₁₋₂₀烷基C₆₋₂₀芳基、C₆₋₂₀芳基C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷基酰胺基、C₆₋₂₀芳基酰胺基或C₁₋₂₀亚烷基。具体地,X可各自为卤素。更具体地,X可各自为氯(Cl)。

[0043] Q为碳(C)、硅(Si)、锗(Ge)或锡(Sn)。具体地,Q可为碳(C)。

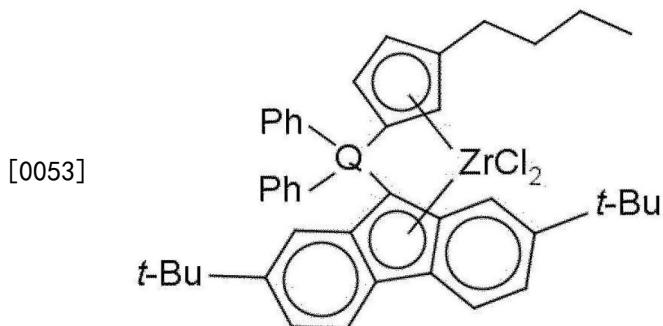
[0044] R¹至R⁷各自独立地为取代或未取代的C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₂₋₂₀烯基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基C₆₋₂₀芳基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基C₁₋₂₀烷基、取代或未取代的C₁₋₂₀杂烷基、取代或未取代的C₃₋₂₀杂芳基、取代或未取代的C₁₋₂₀烷基酰胺基、取代或未取代的C₆₋₂₀芳基酰胺基、取代或未取代的C₁₋₂₀亚烷基、或者取代或未取代的C₁₋₂₀甲硅烷基。其中,R¹和R²中的至少一个独立地通过与相邻的基团连接而形成取代或未取代的饱和或不饱和的C₄₋₂₀环。此外,R³至R⁷可各自独立地通过与相邻的基团连接而形成取代或未取代的饱和或不饱和的C₄₋₂₀环。

[0045] 具体地,R¹和R²中的至少一个可独立地通过与相邻的基团连接而形成取代或未取代的不饱和的C₄₋₂₀环。更具体地,R¹和R²可各自通过与相邻的基团连接而形成未取代的不饱和C₄环。

- [0046] 具体地, R³可为C₁₋₂₀烷基。更具体地, R³可为C₁₋₆烷基。优选地, R³为正丁基。
- [0047] 具体地, R⁴和R⁵可各自为C₁₋₂₀烷基。更具体地, R⁴和R⁵可各自为C₁₋₆烷基。优选地, R⁴和R⁵各自为叔丁基。
- [0048] 具体地, R⁶和R⁷可各自为C₆₋₂₀芳基。更具体地, R⁶和R⁷可各自为苯基。
- [0049] 在本发明的优选实施例中,由所述化学式A表示的化合物可为由以下化学式A-1表示的化合物。此外,由所述化学式B表示的化合物可为由以下化学式B-1表示的化合物。
- [0050] 【化学式A-1】



[0052] 【化学式B-1】



[0054] 在本发明的具体实施例中,用于聚合烯烃的催化剂中所包含的所述第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物的重量比可为20:1至1:20。优选地,用于聚合烯烃的催化剂中所包含的第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物的重量比可为10:1至1:10。更优选地,用于聚合烯烃的催化剂中所包含的第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物的重量比可为6:4至4:6。当第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物的含量比在上述范围内时,可以表现出适当的负载型催化剂活性,从而有利于催化剂活性的保持和经济性。而且,在满足上述范围的用于聚合烯烃的催化剂条件下制备的烯烃聚合物可表现出优异的加工性,并且由其制成的膜表现出优异的强度和雾度。

[0055] 通常,已知包含少量短支链的烯烃聚合物的光学性能较差,而包含大量长支链的烯烃聚合物因具有过高的弹性而导致机械性能较差。

[0056] 在通过单独使用所述第一过渡金属化合物而获得的烯烃聚合物中,包含少量的短支链,并在光学性能上表现相对较差。在通过单独使用所述第二过渡金属化合物而获得的烯烃聚合物中,包含大量的短支链和长支链,因此在光学性能上表现优异,但在机械性能上表现相对较差。也就是说,当单独使用第一过渡金属化合物或第二过渡金属化合物、或者第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物中的任意一个比例过高时,从实验性角度证实到难以同时满足光学性能和机械性能。

[0057] 相反地,在包含重量比为0.4:1至2.5:1的所述第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物的用于聚合烯烃的催化剂下,可获得具有优异的强度和雾度的烯烃聚合物。

[0058] 在一个优选的实施例中,根据本发明具体实施例的用于聚合烯烃的催化剂可进一步包含助催化剂化合物。

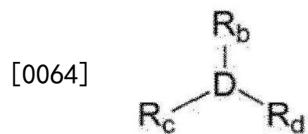
[0059] 其中,助催化剂化合物可包含选自由以下化学式1表示的化合物、由以下化学式2表示的化合物、及由以下化学式3表示的化合物中的至少一种。

[0060] 【化学式1】



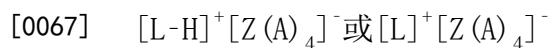
[0062] 在所述化学式1中,n为大于等于2的整数,R_a可为卤素原子、C₁₋₂₀烃、或被卤素取代的C₁₋₂₀烃。具体地,R_a可为甲基、乙基、正丁基或异丁基。

[0063] 【化学式2】



[0065] 在所述化学式2中,D为铝(A1)或硼(B),R_b、R_c及R_d各自独立地为卤素原子、C₁₋₂₀烃基、被卤素取代的C₁₋₂₀烃基、或C₁₋₂₀烷氧基。具体地,当D为铝(A1)时,R_b、R_c及R_d可各自独立地为甲基或异丁基,当D为硼(B)时,R_b、R_c及R_d可各自为五氟苯基。

[0066] 【化学式3】



[0068] 在所述化学式3中,L为中性或阳离子性的路易斯(Lewis)碱基,[L-H]⁺和[L]⁺为布朗斯台德酸,Z为第13族元素,A各自独立地为取代或未取代的C₆₋₂₀芳基、或者取代或未取代的C₁₋₂₀烷基。具体地,[L-H]⁺可为二甲基苯铵阳离子,[Z(A)₄]⁻可为[B(C₆F₅)₄]⁻,[L]⁺可为[(C₆H₅)₃C]⁺。

[0069] 由所述化学式1表示的化合物例如可为甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等,并且优选为甲基铝氧烷,但不限于此。

[0070] 由所述化学式2表示的化合物例如可为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、二甲基氯化铝、三异丙基铝、三仲丁基铝、三环戊基铝、三戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、三辛基铝、乙基二甲基铝、甲基二乙基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、二甲基甲醇铝(dimethyl aluminum methoxide)、二甲基乙醇铝、三甲基硼、三乙基硼、三异丁基硼、三丙基硼、三丁基硼等,并且优选为三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝,但不限于此。

[0071] 由所述化学式3表示的化合物例如可为三乙基铵四苯基硼、三丁基铵四苯基硼、三甲基铵四苯基硼、三丙基铵四苯基硼、三甲基铵四(对甲苯基)硼、三甲基铵四(邻,对二甲基苯基)硼、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三甲基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)硼、N,N-二乙基苯铵四苯基硼、N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)硼、二乙基铵四(五氟苯基)硼、三苯基磷四苯基硼、三甲基磷四苯基硼、三乙基铵四苯基铝、三丁基铵四苯基铝、三甲基铵四(对甲苯基)铝、三丙基铵四(对甲苯基)铝、三乙基铵四(邻,对二甲基苯基)铝、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)铝、三甲基铵四(对三氟甲基苯基)铝、N,N-二乙基苯铵四苯基铝、N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)铝、二乙基铵四(五氟苯基)铝、三苯基磷四苯基铝、三甲基磷四苯基铝、三

丙基铵四(对甲苯基)硼、三乙基铵四(邻,对二甲基苯基)硼、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三苯基碳鎓四(对三氟甲基苯基)硼、三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼等。

[0072] 在优选的具施例中,根据本发明具体实施例的用于聚合烯烃的催化剂可进一步包含负载所述第一过渡金属化合物、第二过渡金属化合物、或前两者的载体。优选地,用于聚合烯烃的催化剂可进一步包含负载所述第一过渡金属化合物、第二过渡金属化合物、及助催化剂化合物的载体。

[0073] 此时,载体的表面可包含含有羟基的物质,可优选使用经干燥后表面除去水分且具有高反应性羟基和硅氧烷基的物质。例如,载体可包含选自二氧化硅、氧化铝和氧化镁中的至少一种。具体地,可以将在高温下干燥的二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、及二氧化硅-氧化镁等用作载体,它们通常可能含有诸如 Na_2O 、 K_2CO_3 、 BaSO_4 及 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的氧化物、碳酸盐、硫酸盐和硝酸盐成分。此外,它们还可能包含碳、沸石、氯化镁等。但是,载体并不限于此,并且不受特别限制,只要其能够负载第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物以及助催化剂化合物即可。

[0074] 负载用于聚合烯烃的催化剂所使用的过渡金属化合物和/或助催化剂化合物的方法可采用物理吸附法或化学吸附法。

[0075] 例如,物理吸附法可以是,使溶解有过渡金属化合物的溶液与载体接触后进行干燥的方法;使溶解有过渡金属化合物和助催化剂化合物的溶液与载体接触后进行干燥的方法;或通过使溶解有过渡金属化合物的溶液与载体接触后进行干燥来制备负载有过渡金属化合物的载体,另外通过使溶解有助催化剂化合物的溶液与载体接触后进行干燥来制备负载有助催化剂化合物的载体,然后将它们混合的方法等。

[0076] 化学吸附法可以是,将助催化剂化合物负载于载体的表面后,将过渡金属化合物负载于助催化剂化合物的方法;或使载体表面的官能团(例如在二氧化硅的情况下,是二氧化硅表面的羟基(-OH))与催化剂化合物共价键合的方法等。

[0077] 基于1g载体,负载于载体上的第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物的总量可为0.001mmole至1mmole。当过渡金属化合物与载体的比率满足上述范围时,会表现出适当的负载型催化剂活性,从而有利于催化剂活性的保持和经济性。

[0078] 基于1g载体,负载于载体上的助催化剂化合物的量可为2mmole至15mmole。当助催化剂化合物与载体的比率满足上述范围时,会有利于催化剂活性的保持和经济性。

[0079] 可使用一个、两个或以上种类的载体。例如,可在一个种类的载体上负载第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物,或者可在多种载体上分别负载第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物。此外,也可在载体上仅负载第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物中的一个。

[0080] 用于聚合烯烃的催化剂优选为负载有第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物的杂化负载型催化剂。更优选为第一过渡金属化合物和第二过渡金属化合物一同负载于单一载体上的杂化负载型催化剂。

[0081] 例如,用于聚合烯烃的催化剂可为第一过渡金属化合物、第二过渡金属化合物及助催化剂化合物一同负载于二氧化硅上的杂化负载型催化剂。但是,本发明的实施例并不限于此。

[0082] 根据本发明的另一个具体实施例,本发明提供了一种通过在上述用于聚合烯烃的

催化剂条件下使烯烃单体聚合而制备的烯烃聚合物。

[0083] 其中, 烯烃聚合物可为基于烯烃单体的均聚物(homopolymer)或基于烯烃单体与共聚单体的共聚物(copolymer)。

[0084] 烯烃单体可为选自C₂₋₂₀^a-烯烃(α -olefin)、C₁₋₂₀二烯烃(diolefin)、C₃₋₂₀环烯烃(cycloolefin)和C₃₋₂₀环二烯烃(cyclodiolefin)中的至少一种。

[0085] 例如, 烯烃单体可为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯或1-十六碳烯等, 烯烃聚合物可为仅包含选自上述示例性烯烃单体中的一种的均聚物、或包含选自上述示例性烯烃单体中的多种的共聚物。

[0086] 在示例性实施例中, 烯烃聚合物可为由乙烯和C₃₋₂₀^a-烯烃共聚而成的共聚物, 并且优选为由乙烯和1-己烯共聚而成的共聚物, 但不限于此。

[0087] 在这种情况下, 乙烯的含量优选为55重量%至99.9重量%, 更优选为90重量%至99.9重量%。 α -烯烃共聚单体的含量优选为0.1重量%至45重量%, 更优选为0.1重量%至10重量%。

[0088] 根据本发明的具体实施例的烯烃聚合物可通过例如自由基(free radical)、阳离子(cationic)、配位(coordination)、缩合(condensation)、加成(addition)等的聚合反应来进行聚合, 但不限于此。

[0089] 在优选的实施例中, 可通过气相聚合法、溶液聚合法或淤浆聚合法等来制备烯烃聚合物。当通过溶液聚合法或淤浆聚合法制备烯烃聚合物时, 可使用的溶剂例如为, 诸如戊烷、己烷、庚烷、壬烷、癸烷及其异构体的C₅₋₁₂脂族烃溶剂; 诸如甲苯和苯的芳烃溶剂; 诸如二氯甲烷和氯苯的被氯原子取代的烃类溶剂; 及它们的混合物等, 但不限于此。

[0090] 烯烃聚合物

[0091] 根据本发明的一个具体实施例的烯烃聚合物满足: (1)根据多分散指数(Mw/Mn)的分子量分布为5至20; (2)密度为0.910g/cm³至0.930g/cm³; (3)当在190℃下以2.16kg负荷条件进行测定时, 熔融指数为0.5g/10min至2.0g/10min; 以及(4)熔融指数比(MFR; MI_{21.6}/MI_{2.16})为20至30。

[0092] 所述烯烃聚合物由于在上述杂化负载的用于聚合烯烃的催化剂条件下聚合而具有相对较宽的分子量分布。具体地, 烯烃聚合物的根据多分散指数(Mw/Mn)的分子量分布为5至20。优选地, 烯烃聚合物的根据多分散指数(Mw/Mn)的分子量分布可为6至15。由于烯烃聚合物具有相对较宽的分子量分布, 因此烯烃聚合物表现出优异的加工性, 并且由其制成的膜可具有良好的抗冲击强度。

[0093] 所述烯烃聚合物是密度为0.910g/cm³至0.930g/cm³的低密度聚乙烯共聚物。优选地, 烯烃聚合物的密度为0.915g/cm³至0.925g/cm³。当烯烃聚合物的密度在该范围内时, 由烯烃聚合物制成的膜可具有良好的抗冲击强度。

[0094] 在制备根据本发明具体实施例的烯烃聚合物时, 可通过相对于乙烯的 α -烯烃的含量, 优选1-己烯的含量来调节烯烃聚合物的密度。例如, 相对于乙烯, α -烯烃含量越低则密度会越高, α -烯烃含量越高则密度会越低。因此, 通过调节烯烃聚合物中相对于乙烯的 α -烯烃含量, 可制备出密度为上述范围内的烯烃聚合物。

[0095] 当根据ASTM D1238在190℃下以2.16kg负荷条件进行测定时, 本发明的烯烃聚合

物的熔融指数为0.5g/10min至2.0g/10min。当在190℃下以2.16kg负荷条件进行测定时，烯烃聚合物的熔融指数优选为0.5g/10min至1.5g/10min。当烯烃聚合物的熔融指数在该范围内时，可以平衡烯烃聚合物的加工性和由其制成的膜的机械性能。

[0096] 根据ASTM D1238，所述烯烃聚合物在190℃下以21.6kg负荷条件进行测定得出的熔融指数与在190℃下以2.16kg负荷条件进行测定得出的熔融指数之比 (melt flow ratio; MFR) 为20至30。优选地，烯烃聚合物的MFR为22至26。当烯烃聚合物的MFR在上述范围内时，会表现出优异的加工性，尤其适合于制造吹塑膜。

[0097] 根据本发明具体实施例的烯烃聚合物的重均分子量 (M_w) 可为50,000g/mole至250,000g/mole。优选地，重均分子量可为70,000g/mole至150,000g/mole。其中，重均分子量是通过利用凝胶渗透色谱法 (gel permeation chromatography; GPC) 测定的基于标准聚苯乙烯的换算值。当烯烃聚合物的重均分子量在该范围内时，由其制成的膜可具有良好的机械性能。

[0098] 根据本发明具体实施例的烯烃聚合物的BOCD指数可为0至3.0。

[0099] 其中，BOCD指数是表示连接于聚合物主链的具有2至6个碳原子的短支链相对高分子量成分存在多少的量度。如果BOCD指数为0或以下，则其并非BOCD结构的聚合物，如果BOCD指数大于0，则其可以被视为BOCD结构的聚合物。

[0100] 可通过使用GPC-FTIR设备同时连续地测定聚合物的分子量、分子量分布和短支链含量，BOCD指数可通过测定基于重均分子量 (M_w) 的左右30% (总计60%) 分子量分布 (MWD) 范围内的短支链含量 (单位：个/1,000C) 并通过以下数学式1计算得出。

[0101] 【数学式1】

[0102] BOCD指数 = (高分子量成分中的短支链含量 - 低分子量成分中的短支链含量) / (低分子量成分中的短支链含量)

[0103] 在具有BOCD结构的聚合物中，相对于低分子量成分，在决定物理性能的高分子量成分中所包含的诸如短支链的联结分子 (tie molecular) 更多，因此聚合物可具有优异的抗冲击强度等的物理性能。

[0104] 根据本发明具体实施例的烯烃聚合物的每10,000个碳原子的长支链含量为0.01至0.1。

[0105] 长支链是指连接在烯烃聚合物主链上的具有7个或以上碳原子的较长的分支 (branch)，通常作为共聚单体使用诸如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯的 α -烯烃时可能会形成。

[0106] 已知长支链会引发填充聚合物之间空隙的物理效果，因此通常会影响熔融聚合物的粘度和弹性。当聚合物链中长支链增加而导致聚合物链的缠结增强时，在相同分子量下的特性粘度 (intrinsic viscosity) 会降低，因此在挤出、注塑时施加于螺杆的载荷降低，从而提高了加工性。

[0107] 在本发明中，可通过文献 (Macromolecules, 第33卷, 第29期, 第7481-7488页 (2000年)) 中记载的方法来测定烯烃聚合物的长支链。

[0108] 通过使用Anton Parr的MCR702测得的复合粘度拟合出分子量分布 (MWD) 值并得出最大峰 (maximum peak) 值，通过3D-GPC得出MWD值的最大值，并根据其比率判断长支链。如果该比率小于1，则长支链值为0 (以下关系式1a)，如果超过1，则取以下关系式1b的计算值。

[0109] 【关系式1a】

[0110] $\frac{LCB}{10^4 C} = \frac{GPC\text{峰值}}{\text{粘度峰值}} < 1, 0$

[0111] 【关系式1b】

[0112] $\frac{LCB}{10^4 C} = \frac{GPC\text{峰值}}{\text{粘度峰值}} > 1, 1.125 \log \left(\frac{GPC\text{峰值}}{\text{粘度峰值}} \right)$

[0113] 根据本发明具体实施例的烯烃聚合物具有优异的熔体强度 (melt strength)。

[0114] 为了将烯烃聚合物成型为吹塑膜，在通过向熔融聚合物中注入空气来制备膜时，制成的膜不会撕裂并保持形状的特性被称为泡沫稳定性 (bubble stability)。该泡沫稳定性与熔体强度有关。

[0115] 熔体强度是指对熔融或软化状态的聚合物进行如吹塑或拉伸等的加工时抵抗张力的能力。在本发明的烯烃聚合物中，由于高分子量成分中存在较多的短支链且聚合物主链上还连接有长支链，因此可表现出高熔体强度。

[0116] 当通过以下数学式2的幂法则来拟合根据本发明具体实施例的烯烃聚合物的频率与复数粘度的图表时， c_2 值为-0.3至-0.2。

[0117] 【数学式2】

[0118] $y = c_1 x^{c_2}$ 高分子在熔融状态下会具有介于纯弹性物质和粘性液体之间的性质，这称为粘弹性 (viscoelasticity)。即，高分子在熔融状态下受剪切应力时，应变与剪切应力不成正比，并且粘度会随着剪切应力而变化。这些特性可理解为是高分子的大分子尺寸和复杂的分子间结构所引起的。

[0119] 特别地，当使用高分子制造成型品时，剪切稀化现象被认为是重要因素。剪切稀化现象是指高分子的粘性随着剪切速率 (shear rate) 的增加而降低的现象，这种剪切稀化特性对高分子的成型方法具有很大的影响。

[0120] 所述数学式2是用于定量评估烯烃聚合物的剪切稀化特性的模型，并且还用于通过应用根据频率的复数粘度数据来预测高频率下的复数粘度。在数学式2中，x表示频率，y表示复数粘度，两个变量中 c_1 称为稠度指数 (consistency index)， c_2 称为CV指数，其表示图表的斜率。低频率下的复数粘度越高，则物理性能越好，高频率下的复数粘度越低，则加工性越好，因此 c_2 值越小，即图表的负斜率越大是优选的。

[0121] 例如，可通过使用Anton Parr的MCR702，在190°C下以0.1rad/s至500rad/s的频率范围和5%的应变条件测定根据频率的复数粘度。

[0122] 通过以下数学式3计算的根据本发明具体实施例的烯烃聚合物的剪切稀化指数可分为10至15。

[0123] 【数学式3】

[0124] 剪切稀化指数 = η_0 / η_{500}

[0125] 在所述数学式3中， η_0 为0.1rad/s频率下的复数粘度， η_{500} 为500rad/s频率下的复数粘度。

[0126] 剪切稀化指数越大，则低频率下的复数粘度越高，高频率下的复数粘度越低，因此聚合物可具有优异的物理性能和加工性。

[0127] 膜

[0128] 根据本发明的又另一个具体实施例,本发明提供一种由烯烃聚合物成型而制成的膜。

[0129] 根据本发明具体实施例的膜通过包含本发明的烯烃聚合物,从而具有优异的雾度等光学性能和抗冲击强度等机械性能。本发明的烯烃聚合物具有相对较宽的分子量分布,并且在高分子量成分中存在相对较多的短支链,因此可以理解由其制成的膜具有优异的雾度和抗冲击强度。

[0130] 具体地,根据本发明具体实施例的膜的雾度为10%或以下,落锤冲击强度为600g或以上。

[0131] 在示例性实施例中,本发明的膜的雾度为8%或以下,优选为7%或以下,更优选为6.5%或以下。

[0132] 此外,本发明的膜的落锤冲击强度为650g或以上,优选为700g或以上,更优选为800g或以上。

[0133] 根据本发明具体实施例的膜的制备方法没有特别限制,可以使用本发明所属技术领域中已知的方法。例如,可通过吹塑膜成型、挤出成型、流延成型等常规方法对根据本发明具体实施例的烯烃聚合物进行加工,以制备出热收缩性聚丙烯膜。其中,吹塑膜成型是最优选的。

[0134] 实施例

[0135] 以下,将通过实施例和比较例对本发明进行更为详细的描述。但以下实施例仅用于说明本发明,本发明的范围不限于此。

[0136] 【制备实施例1】

[0137] 使用购自sPCI公司的由所述化学式A-1表示的过渡金属化合物,并使用购自MCN公司的由所述化学式B-1表示的过渡金属化合物,均无需额外的纯化过程即可使用。

[0138] 在手套箱中将2.7387g的由所述化学式A-1表示的化合物和3.3741g的由所述化学式B-1表示的化合物与991.69g的含有10重量%的甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液进行混合(A1/Zr=150),并在室温下搅拌1小时。另外,将250g二氧化硅(XP2402)添加至反应器,并添加500ml纯化的甲苯,并进行混合。之后,在二氧化硅浆料中注入过渡金属化合物溶液,并在75°C的油浴中搅拌3小时。用甲苯对完成负载的催化剂进行3次的洗涤,并在60°C的真空中干燥30分钟,从而得到355g的自由流动粉末形式的杂化负载型催化剂。

[0139] 【制备实施例2】

[0140] 除了使用1.8310g的由所述化学式A-1表示的化合物和5.0754g的由所述化学式B-1表示的化合物以外,按照与制备实施例1相同的方法得到356g的杂化负载型催化剂。

[0141] 【制备实施例3】

[0142] 除了单独使用8.5302g的由所述化学式B-1表示的化合物以外,按照与制备实施例1相同的方法得到359g的负载型催化剂。

[0143] 【实施例1】

[0144] 通过使用流化床气相反应器并在制备实施例1中获得的杂化负载型催化剂条件下制备乙烯/1-己烯共聚物。将反应器内温度保持在80°C至90°C的范围,除乙烯和1-己烯之外还添加氢气,以调节所制备的乙烯/1-己烯共聚物的聚合度。

[0145] 然后,在螺杆直径为40mm、模具直径为75mm以及模具间隙为2mm的挤出机中,以

80rpm的螺杆速率对乙烯/1-己烯共聚物进行挤出，并以2.0的吹胀比进行吹塑膜成型，从而获得厚度为50μm的膜。

[0146] **【实施例2】**

[0147] 除了使用制备实施例2中获得的杂化负载型催化剂之外，按照与实施例1相同的方法制备乙烯/1-己烯共聚物。然后，按照与实施例1相同的方法进行成型，以获得厚度为50μm的膜。

[0148] **【比较例1】**

[0149] 除了使用制备实施例3中获得的负载型催化剂之外，按照与实施例1相同的方法制备乙烯/1-己烯共聚物。然后，按照与实施例1相同的方法进行成型，以获得厚度为50μm的膜。

[0150] **【比较例2】**

[0151] 使用韩华化学公司的通过单一茂金属催化剂制备的线型低密度聚乙烯(M1810HN)。按照与实施例1相同的方法对该树脂进行成型，以获得厚度为50μm的膜。

[0152] 在实施例1、实施例2以及比较例1中，反应器内乙烯的压力、添加的原料气体的摩尔比等反应条件如下表1所示。

[0153] **【表1】**

	乙烯压力 (bar)	1-己烯/乙烯的摩尔比 (%)	氢气/乙烯的摩尔比 (%)	催化剂活性 (gPE/gCat • hr)
[0154]	实施例 1	13.9	1.02	4,500
	实施例 2	13.1	1.34	4,870
	比较例 1	13.2	0.99	6,500

[0155] **【实验实施例】**

[0156] 根据以下方法和标准，对上述实施例和比较例的树脂及膜的物理性能进行测定。其结果分别示于表2和表3中。

[0157] (1) 熔融指数

[0158] 根据ASTM D1238，在190℃下以2.16kg负荷条件进行测定。

[0159] (2) 熔融指数比

[0160] 根据ASTM D1238，在190℃下分别以2.16kg负荷条件和21.6kg负荷条件测定熔融指数，并计算其比值($MI_{21.6}/MI_{2.16}$)。

[0161] (3) 密度

[0162] 根据ASTM D1505进行测定。

[0163] (4) 分子量和分子量分布

[0164] 通过利用GPC-FTIR进行测定。

[0165] (5) BOCD指数

[0166] 通过利用GPC-FTIR进行测定。

[0167] (6) 长支链(LCB)数量

[0168] 通过使用MCR702(Anton Parr公司)测得的复合粘度拟合出分子量分布(MWD)值并得出最大峰值，通过3D-GPC得出MWD值的最大值，然后根据其比率并利用所述关系式1a和关

系式1b求得长支链。

[0169] (7) 根据频率的复数粘度

[0170] 通过使用MCR702 (Anton Parr公司), 在190°C下以0.1rad/s至500rad/s的频率范围和5%的应变条件进行测定。

[0171] (8) 膜加工及挤出负荷

[0172] 在模具直径为75mm、模具间隙为2mm的膜加工机中, 利用直径为40mm的螺杆制备吹塑膜。在螺杆速率固定为80rpm、吹胀比 (blow-up ratio; BUR) 固定为2的条件下制备出厚度为50μm的膜, 并测定此时的挤出负荷。

[0173] (9) 落锤冲击强度 (B型)

[0174] 根据ASTM D1790进行测定。

[0175] (10) 爱门道夫 (E1emendorf) 撕裂强度

[0176] 根据ASTM D1922, 在膜的纵向 (MD) 和宽度方向 (TD) 进行测定。

[0177] (11) 抗拉强度

[0178] 根据ASTM D882, 在膜的纵向 (MD) 和宽度方向 (TD) 进行测定。

[0179] (12) 雾度

[0180] 根据ASTM D1003测定吹塑膜的雾度。

【表2】

[0182]	树脂的物理性能	单位	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
MI	g/10min	0.9	1.0	0.9	1.1	
MFR	-	22	26	19	16	
密度	g/cm ³	0.920	0.920	0.919	0.919	
Mn	g/mole	13,700	7,100	36,700	41,900	
Mw	g/mole	116,000	100,300	113,500	109,700	
MWD	-	8.5	14.0	3.1	2.6	
BOCD指数	-	0.29	0.50	0.14	0.16	
LCD数量	个/1,000C	0.04	0.05	0.05	0	
CV指数 (c ₂)	-	-0.26447	-0.28252	-0.24333	-0.20848	
剪切稀化指数	-	10.88	12.6	9.10	6.51	
挤出负荷	A	26.0	24.5	27.5	28.5	

【表3】

[0184]	树脂的物理性能	单位	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
	落锤冲击强度	g	800	>1,000	510	650
爱门道夫撕裂强度	MD	g	320	420	490	490
	TD	G	820	910	900	700
拉伸强度	MD	kg/cm ²	430	450	390	510
	TD	kg/cm ²	500	570	460	520
	雾度	%	4.9	6.1	10.2	12.2

[0185] 从表2和表3以及图1至图3中可以看出,在本发明实施例中制备的杂化负载型催化剂条件下生产的烯烃聚合物具有宽的分子量分布,并且高分子量成分中存在相对较多的短支链,而且又具有长支链。由于这种结构性特征,烯烃聚合物不仅具有优异的加工性,与由比较例的烯烃聚合物制成的膜相比,还具有优异的落锤冲击强度等机械性能和雾度等光学性能。

[0186] 工业应用性

[0187] 因此,通过根据本发明具体实施例的杂化负载型催化剂,可提供加工性优异且冲击强度和雾度优异的烯烃聚合物,并且由该烯烃聚合物制成的膜可有效地应用于拉伸膜、叠压膜、塑封膜、青贮饲料膜、农用膜等。

实施例1

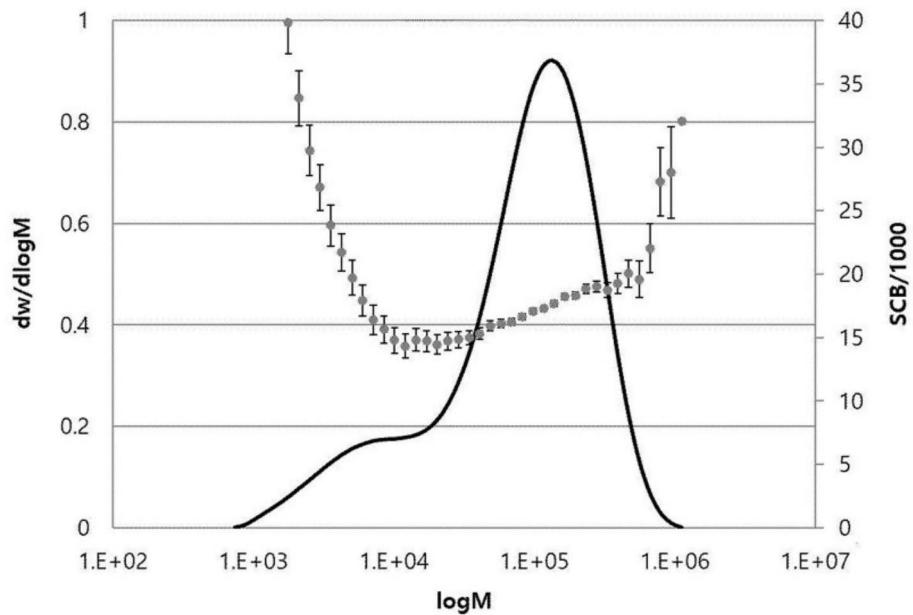


图1a

实施例2

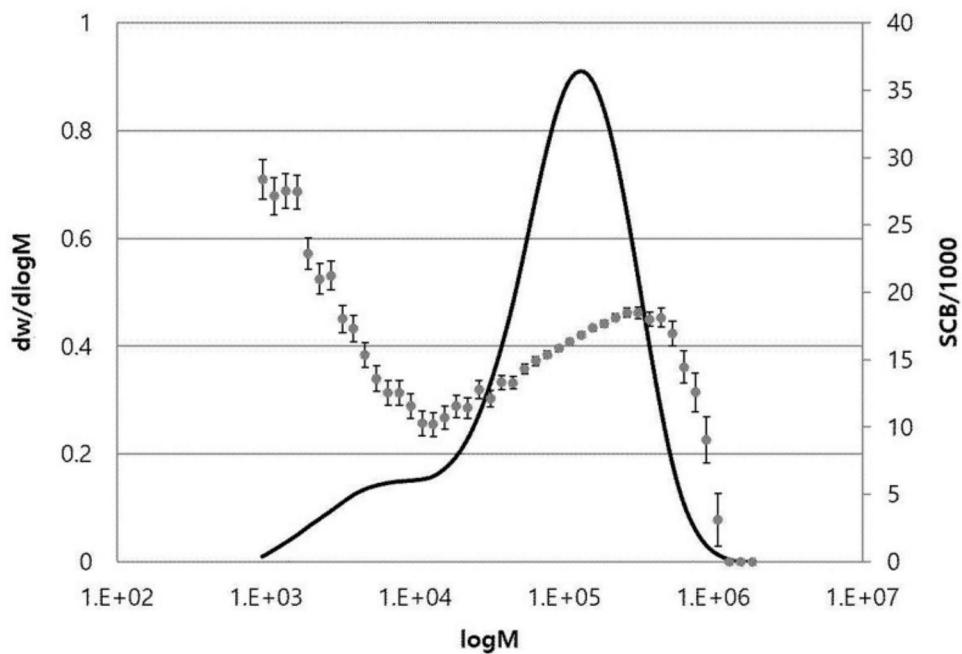


图1b

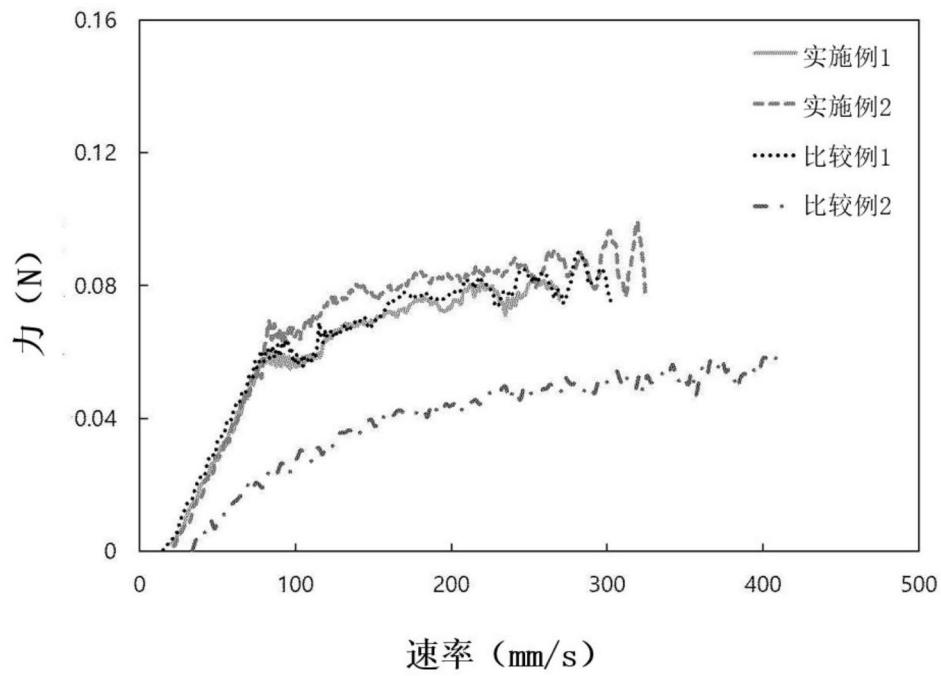


图2

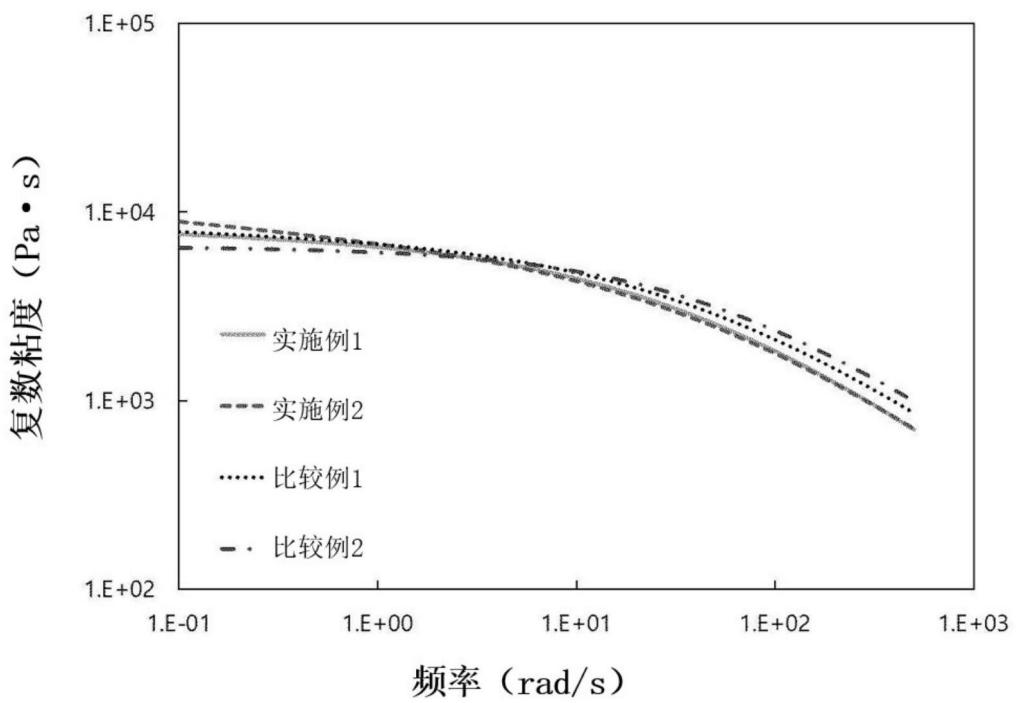


图3